

ANALYSE SPECTRALE

OBJECTIFS

- Préparation d'une solution par dilution, réalisation d'un spectre uv-visible et interprétation
- Utilisation des spectres IR

I) SPECTRE UV-VISIBLE

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison.

I.1) Préparation d'une solution de bleu patenté V

En Europe, le « bleu patenté V » peut être employé comme colorant (numéro E131) dans les denrées alimentaires. Son utilisation est interdite en Australie, au Canada, aux États-Unis et en Norvège, parce qu'il est responsable d'allergies .

Proposer un protocole pour réaliser la préparation d'un volume $V = 50\text{ mL}$ d'une solution de bleu patenté V de concentration $C = 3,0 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 3,0 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$

Appeler le professeur pour lui présenter le protocole et le réaliser

I.2) Tracer le spectre visible d'absorption de la solution diluée préparée

- Réaliser le spectre avec le spectrophotomètre Jeulin (voir fiche spectro) et le logiciel Atelier Scientifique.

Déterminer la(les) longueur(s) d'onde de(s) maxima d'absorption du spectre de la solution

En étudiant le spectre tracé et en utilisant de document N°2 ; interpréter, en justifiant la réponse, la couleur de la solution étudiée

Examiner la formule du bleu patenté (doc n°1), en utilisant la doc N° 3 proposer une explication justifiant que ce composé donne des solutions colorées

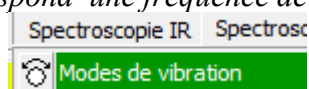
Recommencez les opérations précédentes avec les autres solutions colorées.

II. DES SPECTRES INFRA ROUGE

On utilisera le logiciel « specamp »

Que l'on télécharge depuis le site tscouteaux.esy.es onglet « spectres »

Dans la région IR du spectre électromagnétique, les molécules absorbent la lumière et subissent une excitation vibrationnelle. (Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses les atomes reliées par des ressorts de raideur variable. En apportant de l'énergie, le système liaison - atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui est propre.)



La spectroscopie infrarouge apporte une aide précieuse car elle permet de confirmer la présence ou l'absence de groupements fonctionnels.

En général, (doc N°6) en spectroscopie I.R. on représente la transmittance, c'est à dire l'intensité transmise, comptée de 0 à 100%, par rapport à l'intensité du faisceau incident, au lieu de l'intensité absorbée. Ainsi, sur un spectre I.R. on trouve en abscisse le nombre d'onde (en cm^{-1}) et en ordonnée la transmittance T exprimée en pourcentage.

Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption, donc en I.R. les bandes d'absorption pointent vers le bas.

Un spectre IR s'étend de 600cm^{-1} à 4000cm^{-1} . Cela correspond à des énergies allant de 4 à 40kJmol^{-1} . (voir doc N° 6)

On distingue deux zones :

- Une première zone correspondant aux plus grandes valeurs de σ ($\sigma > 1300\text{cm}^{-1}$) où apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons contenues dans la molécule étudiée.
- Une seconde zone pour laquelle $\sigma < 1300\text{cm}^{-1}$, appelée « empreinte digitale » de la molécule et très difficile à interpréter.

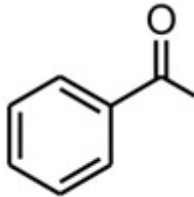
Remarque:

- La spectroscopie IR suit la loi de Beer-Lambert comme celle UV-Visible.
- Les bandes sont plus étroites en IR que dans le spectre UV visible. On parle de bandes ou de pics.
- On qualifie une bande ou un pic en indiquant :
 - La valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance
 - L'intensité du pic (fort (intense)/moyen/faible) (doc N°7)
 - La largeur de la bande (étroite/large). (doc N°7)

1. ✎ A partir de l'observation du doc N°5 et du spectre du doc N°6, justifier l'appellation spectre « infra rouge ».

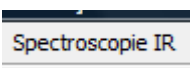
2. ✎ Comment expliquer la présence de « pics » sur les spectres IR ?
Dans la suite de cette activité, on se limitera à l'étude des spectres IR dans la zone $> 1300\text{cm}^{-1}$

3. ✎ Compléter le tableau suivant

	propanone=acétone	butanone
Formule topologique		
	cyclohexanone	acétophénone
Formule topologique		

4. Observer les spectres des molécules ci- dessus (elles ont toutes le groupe CO).

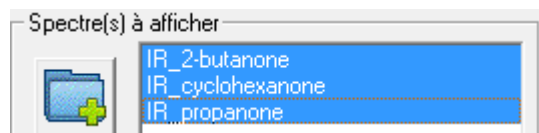
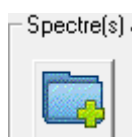
dans le menu choisir

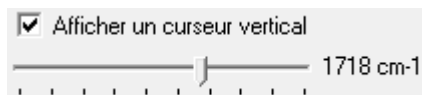


puis

Comparaison de spectres IR

et ouvrir successivement les spectres



Choisir dans option ☒ Nom de la molécule puis placer le curseur sur  1718 cm⁻¹

5. Observation : expliquer ce que ces molécules ont en commun.
6. Ouvrir ensuite le spectre IR de l'acétophénone et proposer une explication à l'observation
7. Compléter le tableau suivant

	propanone	propanal
Formule topologique		
	Acide propanoïque	propanamide
Formule topologique		

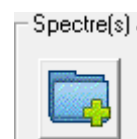
8. en utilisant les spectres des molécules ci-dessus permettant de montrer qu'il est possible de différencier les fonctions chimiques dans lesquelles apparaissent une double liaison carbone oxygène $C=O$.

Spectroscopie IR

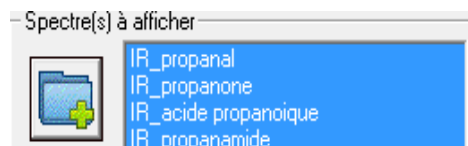
dans le menu choisir

Comparaison de spectres IR

puis



et ouvrir successivement les spectres



Choisir dans option ☒ Nom de la molécule s'il manque des spectres, faire « charger un spectre » « télécharger un spectre » « IR » « télécharger et enregistrer »

En utilisant les documents N° 4 et N° 8 indiquer la zone à observer pour différencier les molécules précédentes et ensuite utiliser le curseur dans « specamp »

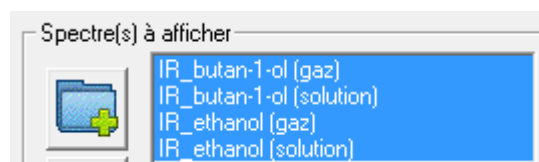
Conclusion ?

9. Observation des spectres :

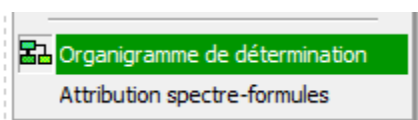
On s'intéresse à la liaison O-H : quelle est la zone IR qui est utile ?

Quelles différences présentent-ils ?

Chercher une explication en utilisant le document 10



10 faire les exercices dans



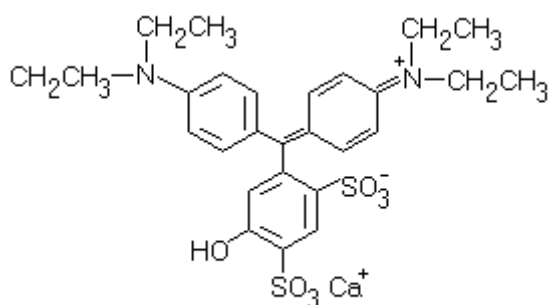
(utiliser le doc N°11)

11

Attribution spectre-formules

ANNEXE

DOCUMENT N°1



BLEU PATENTE V E131

sel calcique ou sodique du sel interne hydroxyde de N-éthyl N-[(diéthylamino-4 phényl) (hydroxy-5 disulfo-2,4 phényl) méthylène]-4 cyclohexadiène-2,5 ylidène-11 éthaneaminium

DOCUMENT N°2



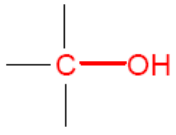
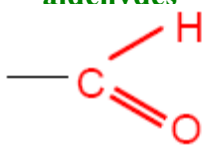
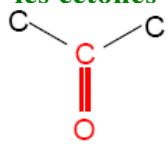
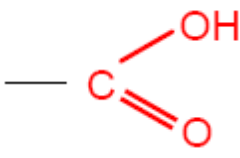
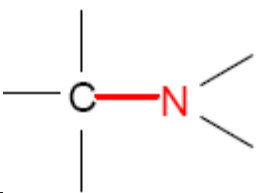
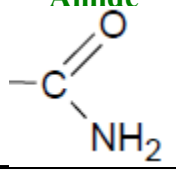
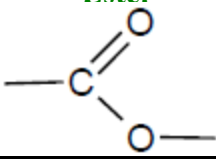
Cercle chromatique : deux couleurs diamétralement opposées sont complémentaires

DOCUMENT N°3

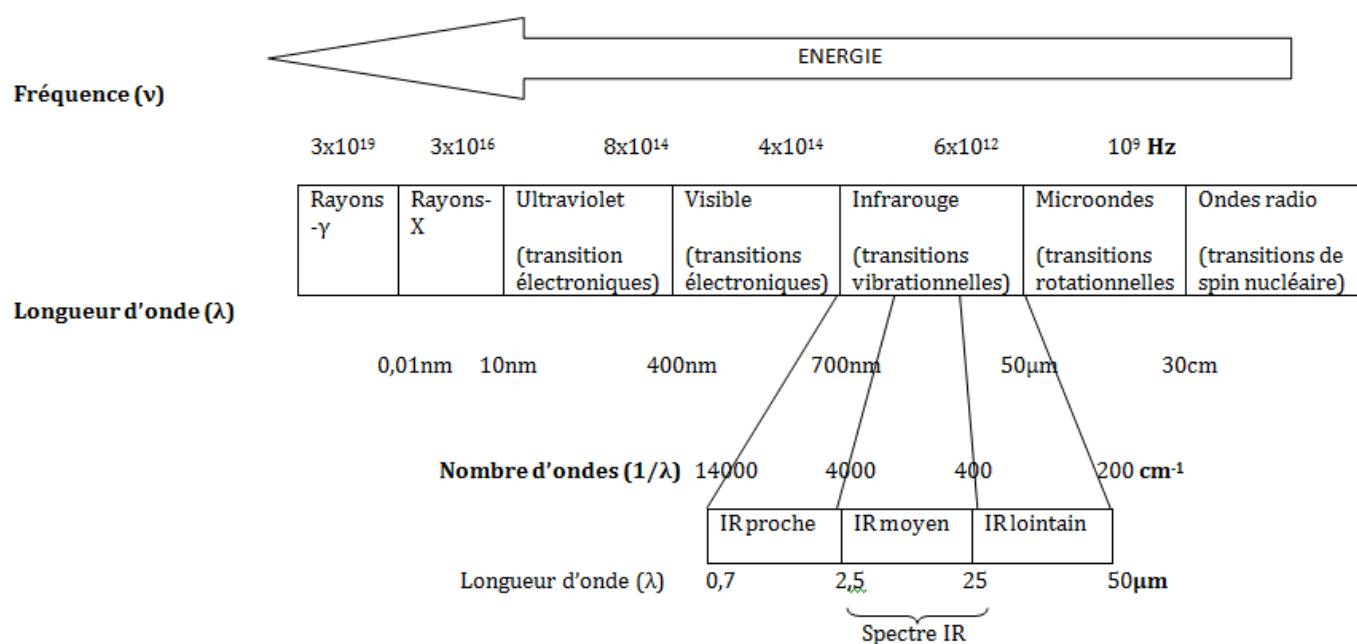
- ✚ Deux doubles liaisons entre atomes sont dites conjuguées si elles ne sont séparées que par une liaison simple
- ✚ Un système de double liaison est dit conjugué s'il se présente sous la forme d'une alternance ininterrompue de simples et de doubles liaisons
- ✚ (En l'absence de groupe caractéristique, une molécule organique possédant un système conjugué d'au moins sept doubles liaisons forme le plus souvent un matériau coloré)

Molécule	buta-1,3-diène	hexa-1,3,5-triène	octa-1,3,5,7-tétraène	Azulène
Formule topologique				
Longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max})	217 nm	247 nm	290 nm	Bleu foncé 696nm

DOCUMENT N°4

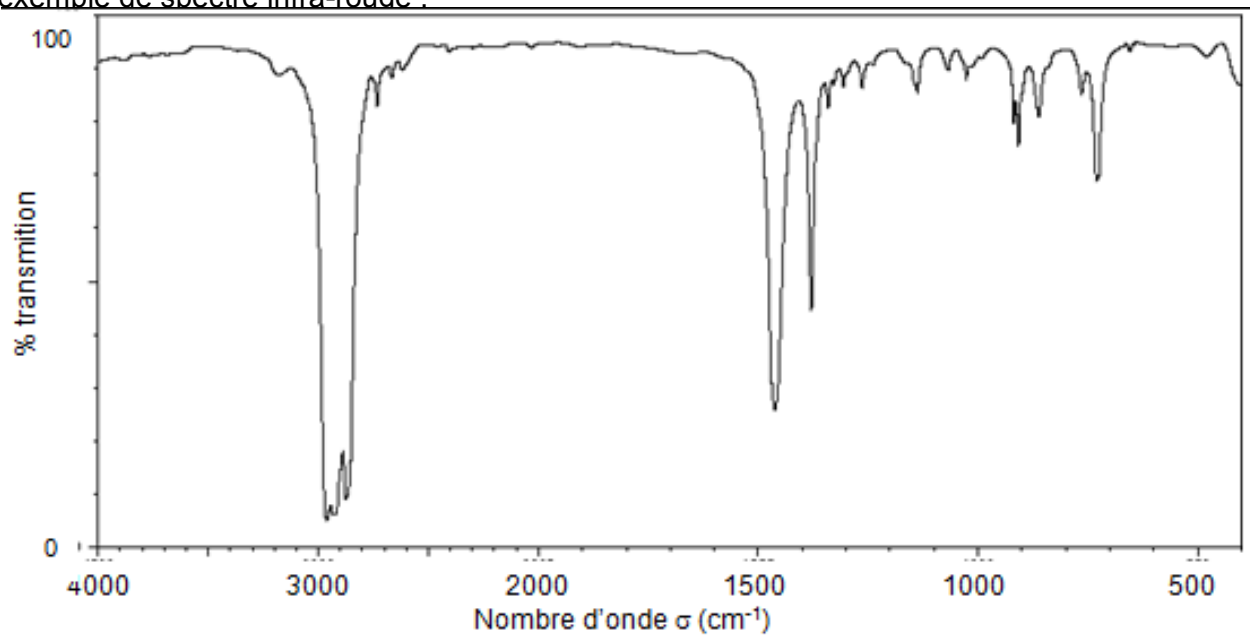
	présence	suffixe
Alcène	D'une double liaison C=C	<i>ene</i>
alcools 	d'un hydroxyle OH lié à un atome de carbone tétragonal	<i>ol</i> Butan - 2 - ol
aldéhydes 	d'un groupe carbonyle lié à un atome d'hydrogène.	<i>al</i> méthanal
les cétones 	d'un groupe carbonyle placé en milieu de chaîne (donc lié à deux autres atomes de carbone)	<i>One</i> Butanone
acides carboxyliques 	d'un groupe carboxyle -COOH en bout de chaîne. (groupe carbonyle lié à un groupe hydroxyle)	<i>Acide ... oïque</i> Acide éthanoïque
Amine 	d'un groupe amine	<i>amîne</i> Ethanamine
Amide 	Présence d'un amide (groupe carbonyle lié à un azote)	<i>amide</i> Ethanamide
Ester 	Présence d'un groupe ester (groupe carbonyle lié à un oxygène)	<i>... oate de yle</i> Ethanoate de méthyle

DOCUMENT N°5



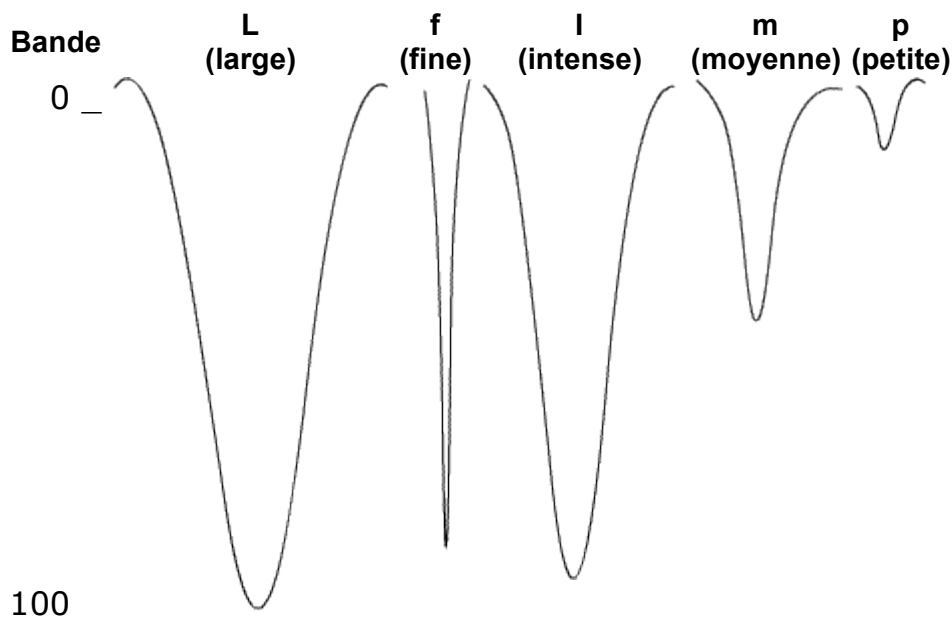
DOCUMENT N°6

exemple de spectre infra-rouge :



Spectre IR du pentane
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

DOCUMENT N°7

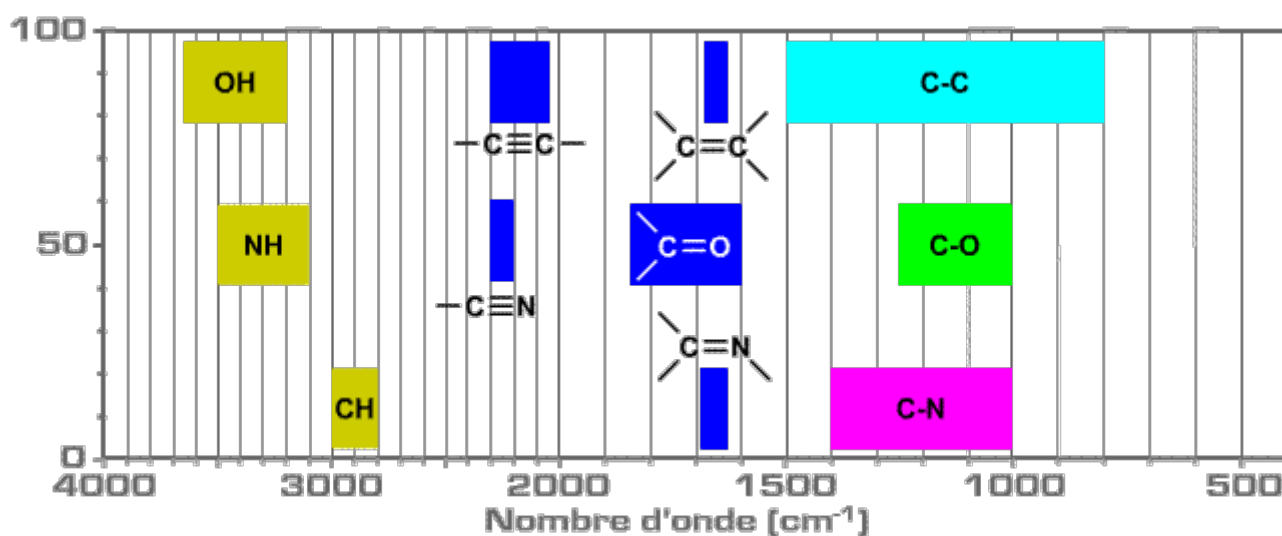


DOCUMENT N°8

Document 2 : Tables de référence

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre 3500 et 3700 cm^{-1}	Bande fine et moyenne.
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison N-H	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O des esters	Entre 1700 et 1750 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O des acides carboxyliques	Entre 1660 et 1740 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O des amides	Entre 1630 et 1710 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Bande moyenne.
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre 1200 et 1320 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison CO des esters	Entre 1210 et 1260 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison NH des amides	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Deux bandes moyennes larges.
Liaison NH des amides substituées	Entre 3050 et 3400 cm^{-1}	Bande moyenne large.

DOCUMENT N°9



DOCUMENT N°10

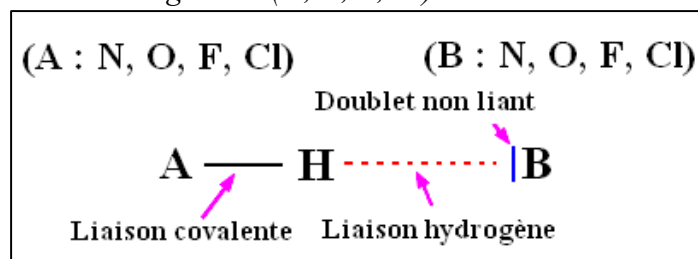
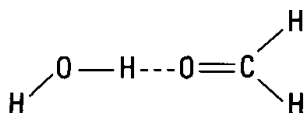
La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction essentiellement électrostatique, toujours attractive. Elle s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome de forte électronégativité (O, N, F, Cl) et un autre atome de forte électronégativité (O, N, F, Cl).

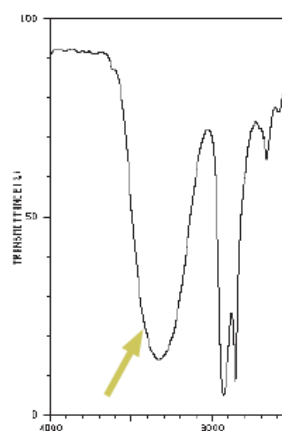
La liaison hydrogène est représentée par des pointillés.

Pour que la liaison s'établisse, les atomes doivent être suffisamment proches (séparés de 0,1 à 0,5 nm environ).

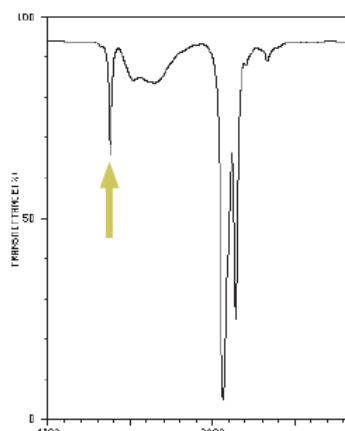
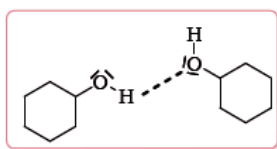
exemple :



Mise en évidence de la liaison hydrogène



Cyclohexanol
liquide pur



Cyclohexanol
en solution dans
du CCl₄

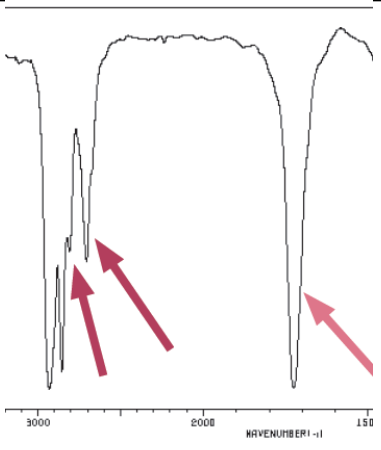
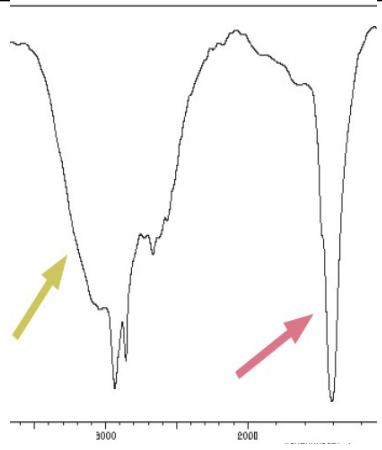
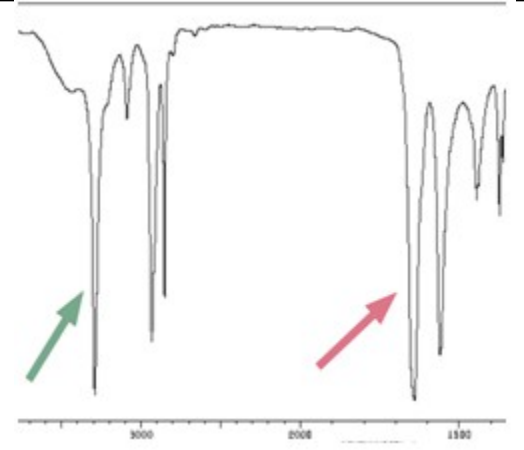

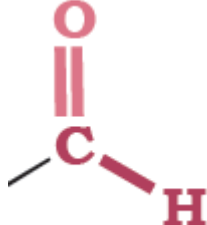
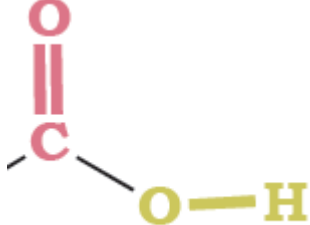
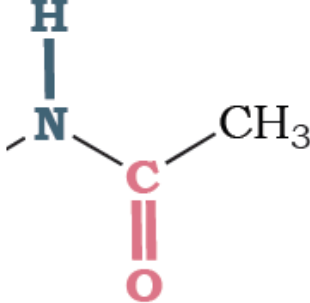

- affaiblissement de la liaison O-H donc fréquence (et donc nombre d'onde) de la bande caractéristique plus faible (Hooke)
- élargissement de la bande car la force de la liaison dépend de l'angle O-H...O

Document N°11 : Méthode d'étude d'un spectre IR

Rechercher la présence d'un groupe carbonyle C=O : présence d'une bande intense vers

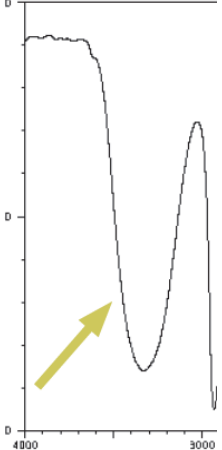

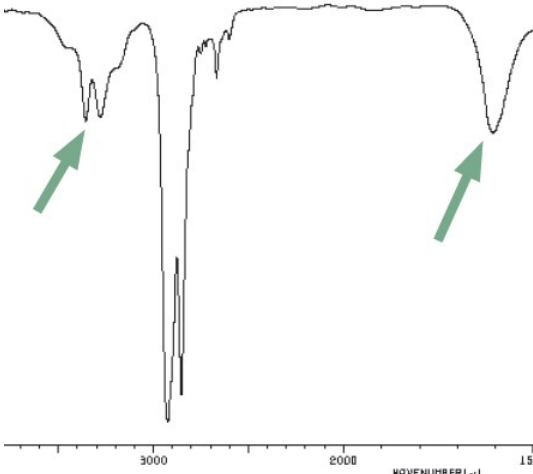
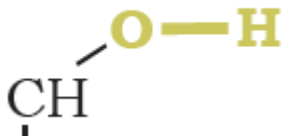
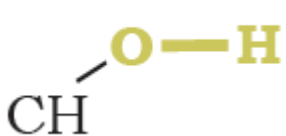
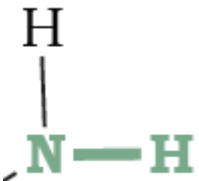
Si oui continuer ci-dessous sinon passer la page suivante

La molécule contient un **groupe carbonyle**
 (Présence d'une bande forte entre **1600 cm⁻¹** et **1800 cm⁻¹**)

Si Présence d'une bande moyenne entre 2650 et 2800	Si Présence d'une bande Bande forte et large. Entre 3050 et 3500 cm ⁻¹	Si Présence d'une(ou de deux) bande moyenne large entre Entre 3050 et 3500 cm ⁻¹	Si Prés
			
			
<i>Aldéhyde</i>	<i>Acide carboxylique</i>	<i>Amide</i>	

LLP

La molécule ne contient pas de *groupe carbonyle*

Présence d'une Bande forte et large. 3100 et 3500 cm^{-1}	Présence d'une Bande fine et moyenne. Entre 3590 et 3650 cm^{-1}	Présence d'une Si Présence d'une (ou de deu bande moyenne large entre Entre 3050 et 3500 cm^{-1}
		
	Pas de liaison hydrogène) 	
<i>Alcool</i>		<i>Amine</i>

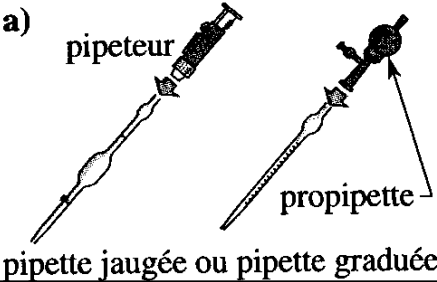
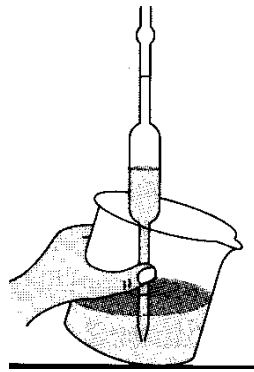
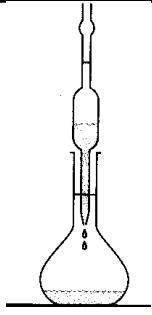

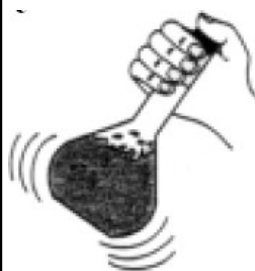
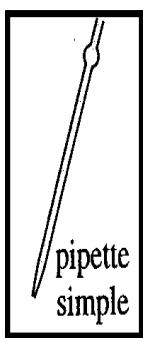
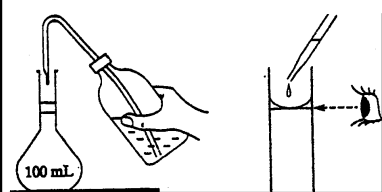
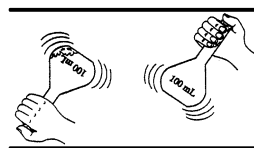
LLP

PREPARER UNE SOLUTION DE CONCENTRATION CONNUE PAR DILUTION

Calculs préalables :

Quel sera le volume à prélever ?

Mode opératoire :

<p>a)</p> 	<p style="text-align: center;">PREMIERE ETAPE</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Etiqueter un bêcher ➤ examiner la pipette : simple trait ou double trait ? ➤ Placer dans un bêcher une quantité suffisante de liquide ➤ Rincer la pipette avec la solution ➤ Prélever le volume nécessaire avec une pipette jaugée équipée d'un pipeteur 	
	<p style="text-align: center;">DEUXIEME ETAPE</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Etiqueter une fiole jaugée ➤ On introduit le liquide dans une fiole jaugée. 	
	<p style="text-align: center;">TROISIEME ETAPE</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ On remplit la fiole aux trois quarts (environ) ➤ On met le bouchon et on agite. 	
	<p style="text-align: center;">QUATRIEME ETAPE</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ On repère le trait de jauge ➤ On introduit l'eau avec la pissette ➤ on ajuste au trait de jauge avec une pipette simple. ➤ On bouche et on homogénéise ; 	 

**PREPARER UNE SOLUTION DE CONCENTRATION CONNUE
PAR DILUTION**

- Placer dans un bêcher une quantité suffisante de la solution mère
- Après avoir rincé la pipette jaugée équipée d'un pipeteur avec la solution mère on prélève le volume nécessaire ($V = \dots$)
- On introduit le liquide dans une fiole jaugée et on la remplit aux trois quarts (environ) avec l'eau distillée
- On met le bouchon et on agite
- on ajuste au trait de jauge avec l'eau distillée, on bouche et on homogénéise
- on étiquette